Ueber das Phosphorpentachlorid-Chlorjod und Versuche das Dichlormethylen darzustellen.

Inaugural-Dissertation

der

mathematischen und naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Kaiser Wilhelms-Universität Strassburg

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

THEODOR VOLTZ

aus

Strassburg i. Els.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

STRASSBURG i. E.

Els.-Lothr. Druckerei u. Lithogr.-Anstalt G. m. b. H., Dreizehnergraben 45.

1914.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. J. Thiele im chemischen Institut der Universität Strassburg ausgeführt.

Es sei mir gestattet auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für die liebenswürdige Unterstützung, die er mir während meiner Studienzeit zu teil werden liess, meinen herzlichen Dank auszusprechen.

ERSTER TEIL.

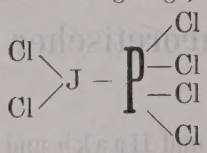
Phosphorpentachlorid-Chlorjod und Versuche mittels dieses Körpers aliphatische Jodidchloride darzustellen.

Theoretischer Teil.

Von Thiele und Haakh und Thiele und Peter[1]) sind die ersten rein aliphatischen Jodidchloride dargestellt worden. Um solche Verbindungen zu bekommen, muß man von aliphatischen Jodiden ausgehen, die ihrer Struktur nach Analoga des Jodbenzols sind, d. h., das Jod muß an einer Doppelbindung sitzen und die Doppelbindung darf unter gewöhnlichen Umständen kein Chlor addieren. Da stark negativ substituierte Äthylenderivate nur schwer weitere negative Reste addieren, so diente bei den oben erwähnten Arbeiten Chlorjodfumarsäure, Chlorjodakrylsäure, Dijodäthylen und Chlorjodäthylen als Ausgangsmaterial. Zur Darstellung des Jodidchlorids wurde dann so verfahren, daß an eine dreifache Bindung Chlorjod addiert wurde und an das entstandene Jodäthylen dann Chlor. Könnte man nicht beide Reaktionen in einer vereinigen? Phosphorpentachlorid wirkt auf Äthylendoppelbindungen so ein, daß entweder 2 Cl sich an die Doppelbindungen anlagern, oder wie Harnist[2])

[1]) A. 369_{119}.

[2]) Dissertation Strassburg.

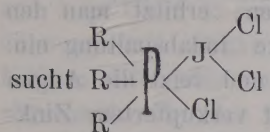
gezeigt hat, der Rest PCl_4 und Cl. Es existiert ein Derivat des Phosphorpentachlorids, das wahrscheinlich den Rest schon enthält. Man kommt zu dieser Verbindung, wenn man auf Phosphorpentachlorid Chlorjod oder Jod [1]) einwirken läßt. Der Analyse nach ist dieser Körper PCl_6J. Er ist hellgelb gefärbt und ist kristallisiert. Es kann demnach kein Gemisch von Phosphorpentachlorid mit Chlorjod oder Jod vorliegen. Die einfachste Annahme ist, wie schon oben gesagt, die eines anorganischen Jodidchlorids 

Die Arbeit hatte nun den Zweck festzustellen, ob 1. es sich tatsächlich um ein Jodidchlorid handelt, und 2. zu sehen, ob das Phosphorpentachlorid-Chlorjod mit Acetylen ein aliphatisches Jodidchlorid liefern würde. Letzteres ist schon von Harnist vergeblich versucht worden. Um das erstere zu erreichen, suchte ich eine partielle Verseifung des Phosphorpentachlorid-Chlorjods herbeizuführen, jedoch ohne Erfolg. Ebenso vergeblich war es auch, aus ihm und Acetylen ein Jodidchlorid zu bekommen. Da die Hauptschwierigkeit daran zu liegen schien, daß dieses Phosphorderivat so schwer in allen Lösungsmitteln löslich ist, wurde statt dessen ein organisches Derivat, $CH_3 - C_6H_4 - PCl_5J$ zum Versuch verwandt. Auch dieser Körper führte zu keinem Resultat.

---

[1]) B. 13_{2029}.

Gern hätte ich die Reaktion mit folgendem Körper ver-



sucht , da man von dieser Verbindung die größte Löslichkeit erwarten konnte. Der Triphenylphosphor soll nach Pfeifer[1]) leicht aus Phosphortrichlorid und Phenylmagnesiumbromid zu erhalten sein. Trotz größter Bemühung konnte ich bloß sirupöse Schmieren erhalten. Ich suchte nun aus dem relativ leicht zugänglichen Tolyldichlorphosphin und Phenylmagnesiumbromid den Diphenyltolylphosphor zu bekommen. Diesen Körper hat schon Dörken[2]) dargestellt, indem er auf 1 Mol Diphenylmonochlorphosphin und 1 Mol Bromtoluol met. Natrium in ätherischer Lösung einwirken ließ. Leider führte mein Versuch den Körper mittels Grignards Reagenz zu bekommen auch hier zu Schmieren.

Bei den Versuchen Phosphorpentachlorid-Chlorjod zu verseifen kam einmal Dichloräthylen als Lösungsmittel in Anwendung. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes stellte sich heraus, daß ein neuer Körper entstanden war, der der Analyse nach nur Trichlormonojodäthan sein konnte. Es zeigte sich, daß diese Verbindung leicht durch Addition von Chlorjod an Dichloräthylen entsteht. Die Verbindung PCl_6J hatte Chlorjod abgespalten, das sich an Dichloräthylen addiert hatte. Die Abspaltung von Chlorjod beweist natürlich nichts für die Konstitution des PCl_6J als Jodidchlorid. Sie spricht aber auch nicht dagegen, denn auch Methyljodidchlorid zerfällt sehr leicht in Chlormethyl und Chlorjod.

[1]) B. 37_{4621}.
[2]) B. 21_{1511}.

Das Trichlormonojodäthan ist unbeständig. Schon beim Stehen wird Jod abgespalten; erhitzt man den Körper zum Sieden, so tritt starke Jodabspaltung ein. Er hat einen intensiven Geruch und reizt die Augen zum Tränen. Durch Reduktion mit verkupfertem Zinkstaub kommt man zu Dichloräthylen, durch Einwirkung von methylalkoholischem Kali zu Trichloräthylen.

Experimenteller Teil.

Versuche, PCl_6J partiell zu verseifen.

PCl_6J wurde in Acetylentetrachlorid gelöst und die berechnete Menge wasserfreier Oxalsäure zugegeben. Es entwickelte sich beim Kochen nur Salzsäure, kein Jodwasserstoff. Da in dem siedenden Acetylentetrachlorid wahrscheinlich Dissoziation in Chlorjod und Phosphorpentachlorid eingetreten war, wurde die Reaktion in Dichloräthylen (Sdp. 55°) angestellt. Auch hier wurde mit Oxalsäure nur Salzsäure frei. Der Rest wurde der Vakuumdestillation unterworfen. Es ging bei 86° und 12 mm eine farblose Flüssigkeit, Trichlormonojodäthan, über, die später genauer untersucht wurde.

Darstellung von $CH_3 — C_6H_4 — PCl_5J$.

Tolyldichlorphosphin wurde nach Michael durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten. Zu 10 gr Tolyl-

dichlorphosphin in Chloroform gelöst wurde eine Lösung von 4 gr Chlor in Chloroform gegeben. Trotz der Verdünnung trat starke Wärmeentwicklung auf, so daß Kühlen notwendig war. Das überschüssige Chlor wurde abgesaugt. Zu der jetzt farblos gewordenen Lösung wurden 8,6 gr Chlorjod in Chloroform gelöst gegeben. Es trat Erwärmung ein und nach einiger Zeit fiel das gelbe Jodidchlorid aus. Es wurde nur qualitativ der Jodgehalt des Körpers nachgewiesen. Einleiten von Acetylen in die Lösung bewirkte weder die Ausscheidung eines Körpers, noch machte sich sonst eine Reaktion bemerkbar.

Versuche, Tolyldiphenylphosphor mit Grignards Reagenz darzustellen.

Zu einer ätherischen Lösung von Phenylmagnesiumbromid aus 100 gr Brombenzol und 12,5 gr Magnesiumspäne wurde unter Schütteln und Kühlen eine Lösung von 42,5 gr Tolyldichlorphosphin in $^1/_2$ l Äther gelöst langsam eingetropft. Zuerst entsteht ein weißer, pulveriger Niederschlag, der sich zusammenballt, schmutzigfarben wird und zu Boden sinkt, während die darüber stehende Flüssigkeit klar wird. Der Äther wurde abgedampft und der Rückstand der Vakuumdestillation unterworfen. Zunächst ging Brombenzol über, darauf folgte ein in der Vorlage erstarrender Körper. Einen konstanten Siedepunkt konnte ich nie erhalten. Die Destillation wurde bis 280° (im Dampf) verfolgt. Sowohl der übergegangene Teil wie der Rückstand waren glasartige Massen. Es wurde noch versucht, den überdestillierten Teil aus konzentrierter Salzsäure umzukristallisieren. In der Kälte kamen aus der Salzsäure weiße

Flocken heraus, die aber an der Luft zu einem Öl zerflossen.

Darstellung von Trichlormonojodäthan.

Zu ca. 100 gr symmetrischem Dichloräthylen (Sdp, 54—55°) wurden langsam unter Kühlen und Schütteln 128 gr. Chlorjod gegeben. Ohne diese Vorsichtsmaßregeln kommt das Dichloräthylen durch die Reaktionswärme rasch ins Sieden. (Das Chlorjod wurde durch Einleiten von 28 gr Chlor in ein Kölbchen mit 100 gr Jod dargestellt.) Das Reaktionsprodukt wurde sofort der Vakuumdestillation unterworfen. Zunächst destillierte überschüssiges Dichloräthylen weg, dann folgte eine geringe Menge einer Flüssigkeit, wahrscheinlich etwas Acetylentetrachlorid. Bei 86° und 12 mm ging das Trichlormonojodäthan über. Das Thermometer blieb konstant bei dieser Temperatur stehen und steigt nur gegen Ende auf 88°. Die erste Fraktion war stark jodhaltig, die mittlere und besonders die letzte waren fast farblos. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 167 gr. Die durch Jod stark gefärbte Flüssigkeit wurde durch Schütteln mit Quecksilber entfärbt und nochmals im Vakuum destilliert. Es trat wieder Violettfärbung infolge Jodabscheidung auf. Der zuletzt übergehende, nur schwach rötlich gefärbte Anteil wurde analysiert.

Bei der Analyse ergaben sich Schwierigkeiten. Bestimmungen nach Carius ergaben stets nicht stimmende Resultate. Bei einer dieser Analysen zeigte sich die merkwürdige Erscheinung, daß im oberen Teil des Einschmelzrohres sich große Jodkristalle abgeschieden hatten trotz des überschüssigen Silbernitrates.

Eine stimmende Analyse ergab erst die Kalkmethode. Auch bei dieser ist infolge der leichten Abspaltung von freiem Jod vorsichtiges Arbeiten nötig.

	Berechnet	Gefunden	
		Kalk.	Carius
Cl	41,01	41,35	42,91
J	48,96	48,27	49,7

Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf Trichlormonojodäthan.

79 gr Trichlormonojodäthan wurden mit wenig Methylalkohol verdünnt und mit methylalkoholischem Kali im Überschuß versetzt. Die Flüssigkeit, die ausgeschiedenes Chlorkalium und Jodkalium enthielt, wurde mit Wasser verdünnt. Es fiel ein farbloses Öl aus, das im Scheidetrichter von der wässerigen Lösung getrennt wurde. Nach mehrmaligem Waschen und darauffolgendem Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium wurde das Öl, das ca. 27 gr ausmachte, fraktioniert. Die Hauptmenge ging bei 82—89° über. (Sdp. von reinem Trichloräthylen 78—88°.) Bei 89° fing die Flüssigkeit an sich rötlich zu färben. Die letzte Fraktion destillierte bei 89—91° über. Zurück blieb ein jodhaltiges Produkt, das erst bei 147° überging, doch war die Menge sehr gering.

Die Analyse der bei 82—89° übergehenden Fraktion ergab folgende Werte:

	Berechnet	Gefunden
Cl	80,97	81,10

Die von dem Öl abgetrennte wässrige Lösung wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand im Wasser gelöst, filtriert und ein Teil mit Ammoniak und Silbernitrat versetzt. Das ausgefallene Jodsilber wurde gewogen, das in Lösung befindliche Chlorsilber durch Ansäuern mit

Salpetersäure gefällt und ebenfalls gewogen. Das Verhältnis Jod zu Chlor ergab sich zu 29 : 1. Zieht man in Betracht, daß Jodsilber in Ammoniak nicht ganz unlöslich ist und andererseits das angewandte Kali chlorhaltig war, so wurde bei der obigen Reaktion fast ausschließlich Jodwasserstoff abgespalten,

Ich möchte hier noch eine Erscheinung erwähnen, die mir anfangs Schwierigkeiten bereitete. Reines Trichloräthylen addiert im Sonnenlicht momentan Brom unter Aufkochen. Die oben erhaltene Fraktion 82—89° addierte scheinbar kein Brom. Stellte man aber die bromhaltige Lösung längere Zeit ins Sonnenlicht, so verschwand die Farbe des Broms, dafür trat Violettfärbung durch Jod auf. Die obige Fraktion enthielt also noch geringe Mengen eines jodabspaltenden Körpers.

Das Auftreten von Jod ist gleichzeitig eine Erklärung dafür, daß so schwer Brom addiert wird. Gibt man zu reinem Trichloräthylen Brom, teilt die bromhaltige Lösung in 2 Hälften, fügt zu der einen ein paar Jodkristalle und setzt beide dem Sonnenlicht aus, so verschwindet das Brom der jodfreien Lösung sofort, die jodhaltige ist auch nach einer Viertelstunde noch bromhaltig und erst nach einer Stunde ist sie violett.

Reduktion von Trichlormonojodäthan mit Zinkstaub.

91 gr mit Jod verunreinigtes Trichlormonojodäthan wurden in Alkohol gelöst und langsam zu verkupfertem Zinkstaub unter Alkohol zugetropft. Da die Reaktion sehr heftig verlief, war gute Kühlung nötig, um das entstehende Dichloräthylen zurückzuhalten. Nach beendeter Reaktion wurde das Dichloräthylen mit einem Teil

des Alkohols überdestilliert und das Destillat im Scheidetrichter mit Wasser verdünnt. Es fielen 26 gr Dichloräthylen aus, die getrocknet und fraktioniert wurden. Die erste Fraktion ergab als Siedepunkt 50—52°, die zweite, Hauptfraktion, 52—55° und die dritte 56—60°.

Der bei 52—55° übergehende Anteil wurde analysiert

	Berechnet	Gefunden	
		Kalk	Carius
Cl	73,13	71,77	71,71

Aus diesen Versuchen geht also hervor, daß das Trichlormonojodäthan immer Jod (mit Chlor oder mit Wasserstoff) abspaltet, wenn man es in ein Äthylenderivat umwandelt. Bei der bekanntlich geringeren Haftfestigkeit des Jods war das übrigens zu erwarten.

ZWEITER TEIL.

Lichtreaktionen des Perchlor-, Perbromäthylens, des Chloro- und Bromoforms.

Theoretischer Teil.

Meine Absicht war an Trichloräthylen und Perchloräthylen im Licht Chlorjod zu addieren. Trichloräthylen zeigte keinerlei Neigung mit Chlorjod zu reagieren. Wurde Perchloräthylen mit Chlorjod gemischt dem Licht der Bogenlampe ausgesetzt, so trat auch hier keine Addition ein, dagegen verbreitete die Lösung einen intensiven Geruch nach Phosgen. Es war demnach Spaltung und Oxydation des Perchloräthylens eingetreten; das Chlorjod hatte dabei als Sensibilisator [1]) gewirkt. Als weitere Sensibilisatoren ergaben sich vor allem Chlor, dann Brom und Eisenchlorid, im Gegensatz zu Jod und Jodmethyl.

Ich faßte damals die Bildung des Phogens so auf, daß Perchloräthylen in 2 Mol Dichlormethylen zerfällt, von denen jedes 1 Atom Sauerstoff addiert. Um die Menge des Phogens zu vergrössern, wurde durch eine belichtete Spiralwaschflasche mit Perchloräthylen ein trockenes Gemisch von wenig Chlor und viel Luft ge-

[1]) Es ist über Sensibilisatoren eine Reihe von Arbeiten erschienen. Eine Zusammenfassung findet sich in der von Weigert herausgegebenen Abhandlung in der Sammlung Ahrens „Die chemischen Wirkungen des Lichtes".

leitet. Als Belichtungsquelle diente eine Bogenlampe (Kopierlampe, deren Kohlen von einem Glaszylinder umgeben waren) in 8 cm Abstand. Der Geruch nach Phosgen trat in verstärktem Maße auf. Daneben bildete sich ein zweites Oxydationsprodukt, das Trichloracetylchlorid.

Der Übergang von Perchloräthylen in Trichloracetylchlorid ist schon lang bekannt. Auf ihm beruht die Kolbesche Essigsäuresynthese[1]). Kolbe setzte sein durch Pyrogenese aus Tetrachlorkohlenstoff erhaltenes Perchloräthylen dem Sonnenlicht in Gegenwart von Chlorgas und Wasser aus und erhielt Trichloressigsäure. Kolbe hatte den richtigen Vorgang nicht erkannt. Seiner Auffassung nach entstand zunächst Hexachloräthan, das sich wie die Säurechloride mit Wasser zu Trichloressigsäure umsetzte. Aus diesem Grunde suchte Kolbe vergeblich aus Hexachloräthan, Chlor und Wasser Trichloressigsäure zu bekommen. „Jene Zersetzung kann nur an den Punkten vor sich gehen, wo Hexachloräthan im statu nascens mit dem Wasser in Berührung kommt.“ Das Chlor, das Kolbe verwandte, war wahrscheinlich stark sauerstoffhaltig gewesen.

In jüngerer Zeit hatte Demole[2]) gefunden, daß halogenisierte Äthylene unter Sauerstoffaddition leicht in Säurehalogenide übergehen. Dagegen konnte er unter keinen Bedingungen eine Umwandlung von Perchloräthylen und Perbromäthylen bewirken. Daß letztere Reaktion dennoch möglich ist, beweisen die Arbeiten von Besson[3]) und Swarts[4]). Beide oxydierten Per-

[1]) A. 54_{181}.
[2]) Bl. 29_{204} Bl. 30_{2} Bl. 11_{1303}.
[3]) Bl. de l'acad. de Bruxelles 35 $[3]_{849}$ 36 $[3]_{532}$.
[4]) C. r. 118_{1347}.

chloräthylen mit Ozon. Die Ausbeuten waren jedoch schlecht. Swarts bekam aus 15 gr Perchloräthylen bei 100° und nach Durchleiten von 25 l ozonisiertem Sauerstoff 0,6 gr Chlorid. Besson macht keine Angaben über seine Ausbeuten; doch muß auch bei seiner Methode die Reaktion langsam verlaufen sein, denn er läßt Ozon während mehrerer Tage auf Perchloräthylen einwirken. Später fand Besson[1]), daß zur Oxydation Sauerstoff genügt, wenn man dabei belichtet. Er setzte mehrere „hundert" gr Perchloräthylen in einer mit Sauerstoff gefüllten 10 l-Flasche während 2 Monaten dem Sonnenlicht aus. Es zeigte sich, daß starke Druckverminderung eingetreten war. Daneben hatte sich Phosgen gebildet. Bei meinen Versuchen benützte ich als Lichtquelle eine Quecksilberlampe und leitete Sauerstoff durch Perchloräthylen, das sich in einem Quarzgefäß befand. Im besten Falle erhielt ich nach 2 Stunden 30 % Trichloracetylchlorid.

Diese Oxydation scheint aber nicht ganz eindeutig zu verlaufen. Ein späterer Versuch zeigte, daß bei der Einwirkung von Anilin auf das Reaktionsprodukt neben Trichloracetanilid in nicht unerheblicher Menge Oxanilid entsteht.

Ich suchte analoge Körper wie Perbromäthylen, Perjodäthylen und Tetraphenyläthylen zu oxydieren. Die Oxydation glückte nur beim Perbromäthylen, wobei Tribromacetylbromid nur in geringen Ausbeuten entstand. Dies steht im Einklang mit den Versuchen von Swarts[2]), der nach 24stündigem Einleiten von ozonisiertem Sauerstoff nur ca. 0,1 gr des Bromids erhalten konnte. Perjodäthylen gab in Tetrachlorkohlenstofflösung beim Be-

[1]) C. r. 121_{125}.

[2]) Bl. de l'acad. de Bruxelles $36[3]_{532}$.

lichten den bekannten Zerfall in Dijodacetylen und Jod. Tetraphenyläthylen veränderte sich überhaupt nicht.

Wie entsteht nun Trichloracetylchlorid aus Perchloräthylen? Es gibt hierüber eine Reihe von Ansichten, auf die ich erst zum Schlusse eingehen möchte. Eine neue Annahme wäre vielleicht die gewesen: Perchloräthylen spaltet sich in 2 Mol Dichlormethylen, ein Mol Dichlormethylen addiert Sauerstoff zu Phosgen und dieses lagert sich an das zweite Mol Dichlormethylen zu Trichloracetylchlorid an. Alle Versuche diese Reaktion wahrscheinlich zu machen verliefen indessen ergebnislos.

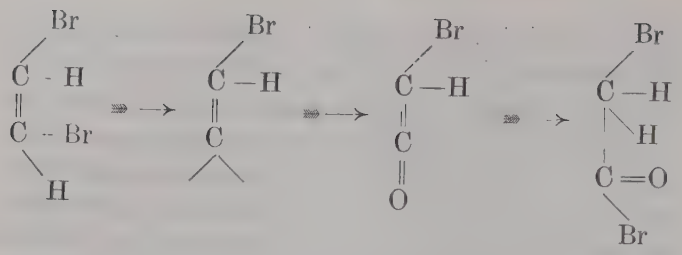
Es ist bekannt, daß Chloroform am Licht und in Gegenwart von Sauerstoff in Phosgen und Salzsäure zerfällt. Da bei dieser Reaktion primär aus Chloroform Dichlormethylen entstehen muß, so könnte dies sich mit schon vorhandenem Phosgen zu Trichloracetylchlorid vereinigen. Doch konnte, wie die Versuche auch angestellt wurden, nie diese Reaktion beobachtet werden; dagegen ergaben die Versuche ein anderes, überraschendes Resultat. Es entstand bei der Oxydation von Chloroform mit Luft im Licht der Quecksilberlampe ein äußerst explosiver Körper, der nicht näher untersucht wurde. Vielleicht, daß es sich um das Peroxyd oder um das Ozonid des Dichlormethylens gehandelt hat.

Über das Dichlormethylen scheint demnach die Bildung des Trichloracetylchlorids nicht zu gehen. Die Anschauungen über den Übergang von Perchloräthylen in Trichloracetylchlorid sind in einer vor kurzem erschienenen Arbeit von Biltz [1]) zusammengestellt. Demole [2]) nahm bei seinen Untersuchungen die intermediäre Entstehung eines Acetylidenderivates an:

---

[1]) B. 46_{146}.

[2]) B. 11_{1303}.

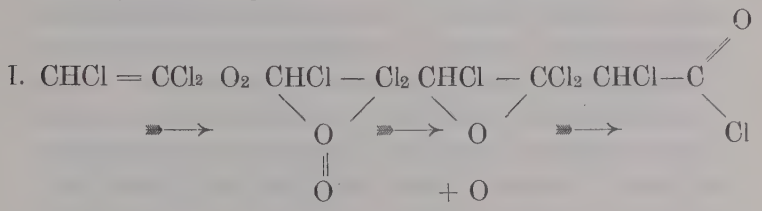


Dieser Ansicht schloß sich auch Nef[1]) an. Hiergegen wendet Biltz ein, daß der Übergang von $CBr_2 = CHJ$ in Dibromessigsäure in Gegenwart von konzentrierter Salpetersäure sich nicht mit dieser Theorie erklären läßt, da Jodwasserstoff von der Salpetersäure sofort oxydiert werden mußte. Dieser Einwand von Biltz besteht zu Unrecht, denn Lawrie[2]), von dem die Arbeit stammt, hat nicht behauptet, daß sich Jodwasserstoff an das intermediäre Keten anlagern müßte, sondern seiner Ansicht nach hat eine Addition von Wasser oder Salpetersäure stattgefunden. Weiter führt Biltz noch die Ansichten von Wagner[3]) und Werner[4]) an, die aber bei der Oxydation von Perchloräthylen nicht in Betracht kommen, da bei der Theorie des ersteren ein Wasserstoff-Atom nötig ist, bei der des letzteren die Gegenwart von Wasser. Am wahrscheinlichsten ist die Auffassung von Henry,[5]) der die intermediäre Entstehung eines Äthylenoxydes annimmt. Nach Biltz braucht sich dieses Äthylenoxyd nicht zu bilden. Das Einschieben des Sauerstoffs und die Wanderung des Chloratoms gingen gleichzeitig vor sich.

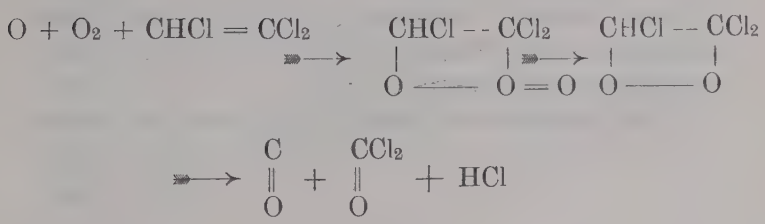
---

[1]) A. 298_{365}.
[2]) Am. 36_{497}.
[3]) B. 21_{3356}.
[4]) B. 27_{2889}.
[5]) B. 12_{1841}.

In neuester Zeit untersuchte Erdmann[1]) die Autoxydation des Trichloräthylens.. Er fand als Reaktionsprodukte Dichloracetylchlorid, Kohlenoxyd, Chlorwasserstoff und Phosgen. Ließ er auf Trichloräthylen Ozon einwirken, so bekam er einen äußerst explosiven Körper. Der Zerfall dieses Ozonids in Trichloräthylenlösung führte aber nicht zu Dichloracetylchlorid, sondern es resultierte ein stechend riechendes Öl, das leicht in Kohlenoxyd, Phosgen und Chlorwasserstoff zerfiel. Zur Erklärung dieser Erscheinungen nimmt Erdmann bei der Autoxydation folgendes Reaktionsschema an:



II.



Diese Erklärungsweise könnte man auch auf Perchloräthylen übertragen, nur müßte hier anstatt Chlorwasserstoff Chlor entstehen, das mit Perchloräthylen Hexachloräthan liefern müßte. Ein diesbezüglicher Versuch steht noch aus. Nun will Besson beim Behandeln von Perchloräthylen mit Ozon ein Oxyd gefaßt haben, das bei 110° und 20 mm siedet und an der Luft erhitzt

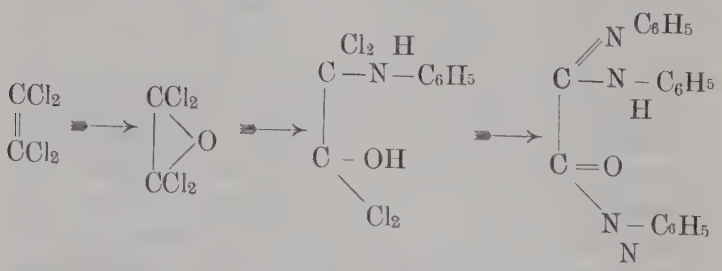
[1]) J. pr. 85_{78}.

explodiert. Er gibt aber nur eine Kohlenstoffbestimmung an. Dagegen hat Besson bei der Oxydation von Perchloräthylen im Sonnenlicht kein Äthylenoxyd bekommen. Hexachloräthan ist von Besson bei der Ozonisierung von Perchloräthylen gefunden worden, während Swarts es bei seinen Versuchen nicht erwähnt.

Eine Reaktion, die nur über ein Äthylenoxyd gehen kann, fand ich durch Zufall. In der Absicht die Einwirkung von Perchloräthylen auf Anilin zu untersuchen mischte ich Anilin mit Perchloräthylen das ca. ein Jahr in einer braunen Flasche über Kaliumkarbonat gestanden hatte. Nach wenigen Sekunden — momentan verläuft die Reaktion nicht —, ohne daß belichtet wurde, erstarrte das Gemisch unter heftiger Reaktion zu einer festen Masse. Sie bestand aus salzsaurem Anilin und einem gelben Körper, der, wie durch Analyse, Mol. Gew. Bestimmung und Smp. festgestellt wurde, mit dem von Klinger[1]) und Anschütz[2]) erhaltenen Diphenylamidinooxalsäureanilid identisch sein mußte.

Aus reinem Trichloracetylchlorid (Kahlbaum) konnte kein gelber Körper erhalten werden. Es entsteht ausschließlich Trichloracetylanilid.

Die Reaktion ist wahrscheinlich nach folgendem Schema verlaufen,



[1]) A. 184_{280}.
[2]) A. 306_{18}.

Bei der Einwirkung von Anilin auf ein anderes Perchloräthylen, das 7 Monate im Sonnenlicht gestanden hatte, konnte außer dem gelben Körper noch ein weißer isoliert werden, der sich als Oxanilid erwies. Ebenso erhielt ich, wie oben erwähnt, aus Perchloräthylen, das im Licht der Quecksilberlampe oxydiert worden war, mit Anilin Oxanilid. Ob dies dadurch entstanden ist, daß Wasser das intermediäre Oxyd in Oxalylchlorid verwandelt hat und dies mit Anilin sich zu Oxanilid umsetzte, ist möglich; doch sind hierüber die Versuche nicht abgeschlossen.

Ich hatte eine Reihe von Versuchen unternommen, die darauf hinausgingen, irgend welche Körper zu fassen, die auf eine intermediäre Bildung von Dichlormethylen hindeuten würden. Solche Untersuchungen sind in letzter Zeit besonders von Löb [1]) angestellt worden und verliefen fast durchwegs ergebnislos. Ich möchte nur einen Versuch Löbs erwähnen. Löb ließ in einem Kolben Chloroform sieden. Die abziehenden Dämpfe strichen über einen eingehängten elektrisch auf Glut erhitzten Platindraht und wurden dann in Anilin geleitet. Löb hoffte Isonitril zu erhalten, bekam aber bloß salzsaures Anilin. Ich fand dagegen, daß Chloroform und besonders Jodoform mit Anilin im Licht äußerst rasch Isonitrilgeruch verbreiten.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Anilin auf ein altes Perchloräthylen.

Perchloräthylen, das ca. 1 Jahr über Kaliumkarbonat gestanden hatte, wurde mit Anilin gemischt. Zunächst entstand eine klare Lösung. Nach einigen Sekunden er-

[1]) Z. El. 7_{903}.

schienen weisse Nädelchen, die sich verfilzten, bis schließlich die ganze Masse festgeworden war. Die Temperatur stieg so hoch, daß etwa überschüssiges Perchloräthylen ins Sieden kam. Es wurde soviel Anilin zugesetzt, bis keine Reaktion mehr erfolgte. Die festgewordene Masse wurde mit Benzol ausgezogen. Es hinterblieb salzsaures Anilin. Die benzolische Lösung eingedunstet hinterließ gelbe Kristalle, die sich aus Alkohol leicht umkristallisieren ließen.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden	
N	13,34	13,48	13,42
C	76,15	76,19	76,22
H	5,43	5,47	5,46

Mol. Gew. in Benzol:

Berechnet	Gefunden	
315	300,3	308

Der Schmelzpunkt von Diphenylamidinooxalsäureanilid soll nach Anschütz bei 134—135° liegen. Mein gelber Körper beginnt bei 135° zu sintern. Klar schmilzt er bei 142—143°.

Belichtet man reines Tetrachloräthylen im Sonnenlicht während 2 Tagen (der Versuch ist natürlich von der Intensität der Sonnenstrahlen abhängig), so kann man beim Versetzen mit viel Benzol und wenig Anilin deutlich die Abscheidung kleiner Nadeln beobachten

Einwirkung von Anilin auf ein während 7 Monate belichtetes Perchloräthylen.

186 gr Perchloräthylen, die von Januar bis August in einer weißen Flasche über Kaliumcarbonat dem Sonnenlicht ausgesetzt worden waren, wurden wie oben behandelt.

Als aber versucht wurde die durch Eindunsten der benzolischen Lösung erhaltenen Kruste in Alkohol zu lösen, blieb ein weißer Körper zurück, der sich den Eigenschaften und der Analyse nach als Oxanilid erwies.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden	
C	69,97	70,06	69,73
H	5,03	5,10	4,97
N	11,67		11,64

Der Schmelzpunkt lag bei 248°. Eine Mischprobe mit reinem Oxanilid schmolz bei 246 – 247°.

Die Ausbeuten, die aus den 186 gr erhalten wurden, betrugen an Oxanilid 2 gr, an Diphenylamidinooxalsäureanilid ebenfalls 2 gr. Außer diesen beiden Körpern konnte noch ein weiterer isoliert werden. Die Mutterlaugen des gelben Körpers wurden in der Siedehitze mit soviel Wasser versetzt, bis Trübung eintrat. Beim Erkalten schied sich ein schwarzes Öl aus, das dann fest wurde und ein in langen, farblosen Nadeln kristallisierender Körper. Dieser ließ sich aus Petroläther umkristallisieren und schmolz bei 66 – 67°. Zu einer weiteren Untersuchung war die Menge zu gering.

Einwirkung von Anilin auf Perchloräthylen, das im Licht der Quecksilberlampe mit Sauerstoff oxydiert worden war.

Durch 18 gr Perchloräthylen in einem Quarzreagenzglas wurde unter Belichtung mit der Quecksilberlampe (vertikales Leuchtrohr, 1 mm Abstand) Sauerstoff geleitet. Das entweichende Gas wurde in Barytlösung ge-

leitet. In kurzer Zeit entstand ein dicker Niederschlag von Baryumcarbonat, der sich in Salpetersäure unter Kohlensäureentwicklung auflöste. Mit Silbernitrat versetzt fiel Chlorsilber heraus. Es war demnach das Auftreten von Phosgen bewiesen.

Das Reaktionsprodukt wurde wie oben mit Benzol und Anilin versetzt, filtriert, das Filtrat eingedunstet und die übrig bleibende Kruste in Alkohol aufgenommen. Zurück blieb 1 gr Oxanilid, in Lösung waren ca. 3 gr Trichloracetanilid, die mit Wasser ausgefällt wurden.

Einwirkung von Anilin auf Trichloracetylchlorid.

5 gr Trichloracetylchlorid wurden mit soviel Anilin in benzolischer Lösung versetzt, bis daß keine Reaktion mehr eintrat. Schon beim Hinzugeben des Anilins machte sich ein Unterschied gegen oben bemerkbar. Jeder Tropfen Anilin bewirkte Zischen und momentane Abscheidung eines weißen Körpers. Das Reaktionsprodukt wurde mit mehr Benzol verdünnt und wie oben behandelt. Das aus der benzolischen Lösung erhaltene Produkt löste sich in Alkohol, kam aber nur aus ganz konzentrierten Lösungen wieder heraus. Durch Zusatz von Wasser fielen farblose Kristalle aus, die sich aus wässerigem Alkohol umkristallisieren ließen und sich als Trichloracetanilid erwiesen. Ausbeute ca. 4 ½ gr. Der Schmelzpunkt liegt bei 94—95°. (Reines Trichloracetanilid schmilzt bei 94°).

Wurde Anilin im Überschuß zu Trichloracetylchlorid gesetzt, so hinterblieb beim Eindunsten der benzolischen Lösung das überschüssige Anilin.

Einwirkung von Chlor auf Perchloräthylen, Chloroform und Bromoform und von Brom auf Chloroform im Licht.

In Perchloräthylen, das sich in einem Quarzreagenzglas ca. 1 cm vom vertikalen Leuchtrohr der Quecksilberlampe befand, wurde Chlor eingeleitet. Es entstand nur Hexachloräthan, kein Tetrachlorkohlenstoff.

In gleicher Weise wurde Chlor in Chloroform eingeleitet. In kürzester Frist war alles Chloroform in Tetrachlorkohlenstoff übergegangen. Ob hier Substitution oder Addition an intermediär entstandenes Dichlormethylen vorliegt, kann nicht entschieden werden.

Nimmt man hingegen Bromoform, so müßte man im Falle einer Addition zu Dichlordibrommethan, durch Substitution zu Chlorobromoform kommen. Da die Reaktion unter Brom-Abscheidung vor sich geht, so wurde sie als aussichtslos aufgegeben.

Die Einwirkung von Brom auf Chloroform geht sehr langsam von statten. Es tritt dabei Bromwasserstoff auf; es findet demnach Substitution statt. Das Chloroform befand sich in einem Quarzreagenzglas in ca. 1 mm Abstand von dem vertikalen Leuchtrohr der Quecksilberlampe. Es wurde ca. $^1/_2$ ccm Brom zugesetzt. Damit das Chloroform nicht abdestillierte, war auf das Reagenzglas ein Kühler aufgesetzt. Die entweichenden Gase wurden zunächst durch roten Phosphor und dann in Wasser geleitet, in dem dann das Brom durch Einleiten von Chlor nachgewiesen wurde. Auch nach mehrstündigem Belichten war das Brom im Chloroform nicht aufgebraucht.

Einwirkung von Luft auf Chloroform im Licht der Quecksilberlampe.

In Chloroform, das sich in einem Quarzkölbchen befand, wurde ca. 20 Stunden lang ein mittels konzentrierter Schwefelsäure getrockneter Luftstrom geleitet. Als Lichtquelle diente die Quecksilberlampe. Das Reaktionsprodukt wurde auf dem Wasserbad fraktioniert. Es ging zunächst Phosgen über, dann reines Chloroform, Bei den letzten übergehenden Tropfen fing das Thermometer an zu steigen. In dem Fraktionskolben entwickelten sich stürmisch Nebel, die nach Phosgen rochen, bis plötzlich der Kolben unter scharfem Knall explodierte. Das Glasgefäß wurde dabei zu einem Pulver zerschmettert. Ein gleicher Versuch mit einer größeren Menge Chloroform und 24-stündigem Belichten ergab das gleiche Resultat. Versuche den explosiven Körper aus Chloroform und Ozon darzustellen verliefen zweifelhaft.

Einwirkung von ultravioletten Strahlen auf eine Lösung von Schwefel in Chloroform.

Chloroform gibt mit Sauerstoff im Licht Phosgen. Man hätte nun erwarten können, daß Schwefel mit Chloroform Thiophosgen liefern würde. Schwefel wurde in Chloroform gelöst und die Lösung in einem Quarzreagenzglas dem Licht der Quecksilberlampe ausgesetzt. Es trat fast momentane Abscheidung von amorphem Schwefel ein. Ein Geruch von Thiophosgen konnte nicht wahrgenommen werden. Die Abscheidung von amorphem Schwefel aus konzentrierten Lösungen von gewöhnlichem (rhombischem) Schwefel in Schwefelkohlenstoff ist schon von Lallemand beobachtet worden. Lallemand benützte als Lichtquelle Sonnenlicht, später fand Berthelot, daß elektrisches Licht dieselbe Wirkung ausübt.

Einwirkung von Ammoniak auf Chloroform.

Gasförmiges Ammoniak wurde in einen etwas Chloroform enthaltenden Quarzkolben geleitet. Beim Belichten mit der Quecksilberlampe trat sofortige Nebelbildung auf. Die Wände bekleideten sich mit einer weißen Substanz, die weiteren Lichtzutritt hinderte. Die entstandenen Mengen waren daher für eine weitere Untersuchung zu gering.

Einwirkung von Anilin auf Chloro-, Bromo- und Jodoform.

Chloroform wurde mit etwas Anilin gemischt in einem Quarzgefäß mit der Quecksilberlampe belichtet. Es trat sofort starker Geruch nach Isonitril auf. Genau so verhielten sich Bromoform und besonders Jodoform. Auch Perchloräthylen gab manchmal Isonitrilgeruch. Bei Perbromäthylen und Perjodäthylen konnte dies nie wahrgenommen werden. Dieselbe Wirkung wie das Licht der Quecksilberlampe zeigte auch das Bogenlicht und beim Jodoform schon das diffuse Tageslicht. Löst man etwas Jodoform in Anilin, so kann man die Lösung stundenlang im Dunkeln aufbewahren, ohne daß man eine Spur Isonitril riecht. Hält man dagegen das Gemisch ca. 1 Minute ins Sonnenlicht, so tritt deutlicher Isonitrilgeruch auf.

Versuche carbonylhaltige Substanzen an Chloroform zu addieren.

Aceton, Trioxymethylen etc. wurden mit Chloroform zusammen dem Licht der Quecksilberlampe ausgesetzt. Es entstanden immer nur winzige Mengen von Reak-

tionsprodukten. Phenol dagegen gab nach verhältnismäßig kurzer Zeit eine Rotfärbung und Abscheidung eines roten Körpers, der in Wasser löslich war, mit Säuren sich entfärbte und mit Alkalien wieder rot wurde. Vielleicht war Rosolsäure entstanden.

DRITTER TEIL.

Abspaltung von Kohlenoxyd aus Chloral und seinen Derivaten im Licht.

Theoretischer Teil.

Es sind von Berthelot und Gaudechon[1]) eine Reihe von Arbeiten erschienen, aus denen hervorgeht, daß Aldehyde und Ketone im ultravioletten Licht Kohlenoxyd abspalten. Man konnte nun erwarten, daß Chloral dies ebenfalls tun würde. Chloroform würde dabei im statu mascens gebildet und vielleicht leichter als gewöhnlich in Dichlormethylen und Chlorwasserstoff zerfallen. Man hätte unter diesen Umständen voraussichtlich Perchloräthylen isolieren können. Tatsächlich spaltet Chloral Kohlenoxyd ab, aber die Reaktion verläuft langsam. Viel rascher geht die Kohlenoxydabspaltung vor sich, wenn man gleichzeitig Chlor einleitet. Diese Reaktion ist schon von Gautier[2]) beobachtet worden. Nur hatte Gautier gerade soviel Chlor zum Chloral gegeben, daß alles Kohlenoxyd in Phosgen überging. Er fand daher kein Kohlenoxyd. Diese nicht ganz zutreffende Beobachtung Gautiers ist auch im Beilstein angeführt. Ob der Tetrachlorkohlenstoff durch Substitu-

[1]) C. r. 155_{401} C. r. 155_{207}.
[2]) Bl. 45_{87}.

tion oder Addition entstanden ist, kann ebensowenig wie beim Chloroform entschieden werden. Da Trichloracetylchlorid keine oder nur ganz minimale Mengen Kohlenoxyd abspaltet, so ist die intermediäre Bildung dieses Körpers nicht anzunehmen.

Wird statt Chloral Bromal verwandt, so tritt ebenfalls Kohlenoxyd-Abscheidung ein, nur verläuft die Reaktion viel langsamer. Das Chlor bewirkt nebenbei noch Abscheidung von Brom. Es scheint, daß Chlorobromoform entstanden ist.

Leicht verläuft die Kohlenoxyd-Abspaltung beim Butylchloral in Gegenwart von Chlor.

Läßt man auf Chloral Brom einwirken, so bildet sich in ziemlich rascher Reaktion unter CO-Abspaltung Bromchloroform. Aus dieser Reaktion geht also deutlich hervor, daß es sich um eine Substitution des Chloroforms handelt und nicht um eine Addition von Brom an intermediär entstandenes Dichlormethylen Die Entstehung von Tetrachlorkohlenstoff bei der Einwirkung von Chlor auf Chloral wird demnach ebenfalls auf Substitution beruhen.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von ultravioletten Strahlen auf Chloral.

Chloral wurde in einem Quarzreagenzglas mit der Quecksilberlampe belichtet. Der Abstand vom Leuchtrohr betrug ca. ½ cm. In 15 Minuten konnten einmal 7 ccm Kohlenoxyd aufgefangen werden. An eine Trennung des etwa entstandenen Chloroforms bezw. Perchloräthylens war unter diesen Umständen nicht zu denken.

Einwirkung von ultravioletten Strahlen auf Chloral in Gegenwart von Chlor.

Das Chloral befand sich in einem Quarzreagenzglas. Das Leuchtrohr der Quecksilberlampe war vertikal gestellt, so daß Leuchtrohr und Reagenzglas parallel waren. Der Abstand beider war nur wenige Millimeter. Zur Kondensation der entweichenden Dämpfe war ein Wasserkühler aufgesetzt. Die entstandenen Gase wurden durch konzentrierte Natronlauge geleitet und über Wasser aufgefangen. In 3 Minuten konnten ca. 100 ccm Kohlenoxyd aufgefangen werden. Erkannt wurde das Kohlenoxyd an seiner Reaktion mit Palladiumchlorür-Papier und seiner blauen Flamme. Die im Quarzrohr zurückbleibende Flüssigkeit erwies sich als reiner Tetrachlorkohlenstoff.

Einwirkung von ultravioletten Strahlen auf Bromal in Gegenwart von Chlor.

Die Anordnung des Versuchs war dieselbe wie oben. Die Kohlenoxyd-Abspaltung verlief bedeutend langsamer. In 1 ½ Stunden konnten nur ca. 100 ccm Kohlenoxyd aufgefangen werden. Um die Reaktionsprodukte kennen zu lernen, wurde der Versuch ca. ein Tag fortgesetzt. Die übrigbleibende Flüssigkeit war von Brom braun gefärbt. Das überschüssige Bromal wurde mit Wasser entfernt, das zurückbleibende Öl mit schwefliger Säure entfärbt und mit Wasser mehrmals gewaschen. Das jetzt farblose Öl erstarrte bei gewöhnlicher Temperatur. Auf Ton im Excikator getrocknet schmolzen die Kristalle bei 56° ($CClBr_3$ + 55°, CCl_2Br_2 + 22°). Die Analyse gab einen zu hohen Bromgehalt, vielleicht daß etwas Tetrabromkohlenstoff entstanden war.

	Berechnet	Gefunden		
Cl	12,34	7,05	7,55	7,81
Br	83,48	88,51	87,64	87,24

Einwirkung von ultravioletten Strahlen auf Chloral in Gegenwart vom Brom.

In einem Quarzreagenzglas wurden ca. 5 ccm Chloral und ½ ccm Brom gegeben und in ca. 1 mm Abstand vom Leuchtrohr mit der Quecksilberlampe belichtet. Die Flüssigkeit kam ins Sieden. Etwa mitgerissenes Brom oder Chloral wurden in einem mit Wasser gekühlten Reagenzglas aufgefangen. Das entstehende Gas wurde durch eine Flasche mit rotem Phosphor geleitet, um den Rest von Brom zu absorbieren, dann durch eine Flasche mit Wasser, das den Bromwasserstoff aufnahm, und wurde schließlich über Wasser in einer kalibrierten Röhre aufgefangen. Im günstigsten Falle wurden in 5 Minuten 100 ccm Kohlenoxyd erhalten. War das Brom im Chloral aufgebraucht, so wurde wieder etwas Brom zugefügt u. s. f. Waren etwa 400 ccm Kohlenoxyd entwickelt, so wurde aufgehört und frisches Chloral verwandt Die gesammelten Rohprodukte wurden mit Wasserdampf destilliert; dadurch war ausgeschlossen, daß noch wasserfreies Chloral in dem entstandenen Bromchloroform vorhanden war. Das jetzt erhaltene, mit Brom und Bromwasserstoff verunreinigte Destillat wurde mit Soda versetzt und nochmals mit Wasserdampf destilliert. Das übergehende Öl wurde mit Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert. Das Öl ging fast quantitativ — es waren ca. 15 gr — bei 102—104° über. (Siedepunkt von Bromochloroform 104°.)

Der bei der Reaktion freiwerdende Bromwasserstoff wurde dadurch nachgewiesen, daß in die oben erwähnte, mit Wasser gefüllte Waschflasche Chlor eingeleitet wurde. Die farblose Lösung schied Brom aus.

Anhang.

Besson[1]) hatte gefunden, daß PCl_3 im Sonnenlicht und in Gegenwart von Luft rasch in $POCl_3$ übergeht. Ich habe dieselbe Reaktion im Licht der Quecksilberlampe in Quarzgefässen vor sich gehen lassen. Die Oxydation geht rasch von statten.

In gleicher Weise $AsOCl_3$ aus Arsentrichlorid zu erhalten, gelang mir nicht.

---

[1]) C. r. 121_{1125}.